

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-302295

(43)Date of publication of application : 28.10.1994

(51)Int.Cl.

H01J 49/02

G01N 30/72

H01J 49/04

H01J 49/10

(21)Application number : 05-087106

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 14.04.1993

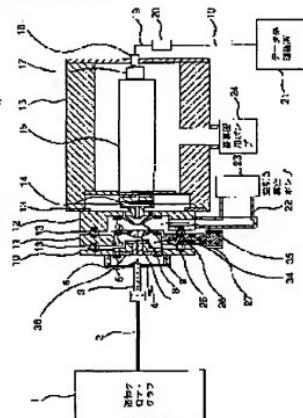
(72)Inventor : SAKAIRI MINORU
TAKADA YASUAKI
HIRABAYASHI TSUDOI

(54) MASS SPECTROGRAPH DEVICE AND DIFFERENTIAL AIR EXHAUST DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a mass spectrograph device with a differential air exhaust device, which is applicable to the plural kinds of atmospheric pressure ionization methods.

CONSTITUTION: Ions generated under atmospheric pressure pass through the first nozzle 7, the second nozzle 8 and the skimmer 9 of a differential air exhaust section, and are led to a mass spectrograph section so as to allow a mass spectrometric analysis to be done. It is possible to set the first chamber 34 of the differential air exhaust section at a pressure suitable for each mode of an atmospheric pressure ionization method. Therefore, the provision of pressure change means 26 and 27 enables the pressure of the first chamber 34 of the differential air exhaust section to be set at a pressure suitable to each mode of the atmospheric pressure ionization method, so that any change is made with ease between modes without breaking the vacuum of the differential air exhaust section.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-302295

(43)公開日 平成6年(1994)10月28日

(51)InLCL*	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 49/02		4230-5E		
G 0 1 N 30/72	C	8310-2J		
H 0 1 J 49/04		4230-5E		
49/10		4230-5E		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L.(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平5-87106	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成5年(1993)4月14日	(72)発明者	坂入 実 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(72)発明者	高田 安章 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(72)発明者	平林 集 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 小川 勝男

(54)【発明の名称】 質量分析装置および差動排気装置

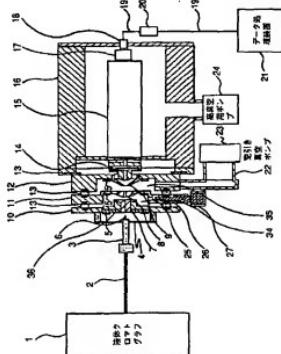
(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、複数種類の大気圧イオン化法に適合できる差動排気部を持った質量分析装置を提供することにある。

【構成】 大気圧下で生成したイオンは、差動排気部の第1ノズル7、第2ノズル8、スキマー9を通り、質量分析部へ導かれ質量分析される。圧力可変装置(26, 27)により、差動排気部第1室3・4を大気圧イオン化法各モードに適した圧力に設定できるようになっている。

【効果】 圧力可変装置を設けたことにより、差動排気部第1室3・4の圧力を大気圧イオン化法各モードに適した圧力に設定でき、差動排気部の真空を破ることなく容易にモード間の変更を行える。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】大気圧またはこれに準じた圧力下で試料を供給する試料供給部と、高真空下において該試料を検出し分析するための質量分析部と、上記試料供給部から供給された試料を上記質量分析部に導入するための第1ノズルと第2ノズルとスキマーとを備えた差動排気部とかなる質量分析計において、上記差動排気部が、上記試料供給部に連接する上記第1ノズルを保持するための第1フランジと上記第2ノズルを保持するための第2フランジとに囲まれた差動排気部第1室と、該第2フランジと上記スキマーを保持するための第3フランジとに囲まれ、真空ポンプにより排気されている差動排気部第2室とかなり、上記第2フランジと上記差動排気部第1室と差動排気部第2室とを繋げる排気通路を設け、上記排気通路のコンダクタンスを外部から調整するための圧力可変装置を上記第2フランジに設けたことを特徴とする質量分析装置。

【請求項2】前記圧力可変装置によって、前記差動排気部第1室の圧力を前記差動排気部第2室の圧力より10Paから5000Pa高い範囲で圧力調整できるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の質量分析装置。

【請求項3】前記試料供給部が大気圧イオン化法によりイオン化された試料を出力する機能を備え、前記第1、第2、第3の各フランジに独立にイオン加速電圧を印加できるように、上記第1、2および3フランジが互いに電気的に絶縁されたことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の質量分析装置。

【請求項4】前記試料供給部が、エレクトロスプレー法によりイオン化された試料を供給することを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の質量分析装置。

【請求項5】前記試料供給部として、大気圧化學イオン化法によりイオン化された試料を供給することを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の質量分析装置。

【請求項6】試料供給部から供給された試料を質量分析部に導入するための第1ノズルと第2ノズルとスキマーとを備えた差動排気装置において、上記試料供給部に連接する上記第1ノズルを保持するための第1フランジと上記第2ノズルを保持するための第2フランジとに囲まれた差動排気部第1室と、該第2フランジと上記スキマーを保持するための第3フランジとに囲まれ、真空ポンプにより排気されている差動排気部第2室とかなり、上記第2フランジに上記差動排気部第1室と差動排気部第2室とを繋げる排気通路を有し、上記排気通路のコン

$$I_p \propto N_E \cdot T_i \cdot A_E \cdot T_s$$

ここで、 N_E は最初に生成した荷電液滴の数、 A_E は荷電液滴からイオンが生成するイオン蒸発過程によるイオン生成効率、 T_i は最初のオリフィス30における透過率、 T_s はスキマー9における透過率を表す。

【請求項7】大気圧化學イオン化法では、図6に示すよ

うなグランツを外部から調整するための圧力可変手段を備えることを特徴とする差動排気装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

05 【産業上の利用分野】本発明は、質量分析装置に関し、特に液体中に存在する試料をイオン化して質量分析計に導入するのに適した質量分析装置に関する。

【0002】

【從来の技術】現在、分析の分野では、揮発性または不揮発性化合物の新しい分離分析法としてLC/MSが有望視されている。LC/MSは、液体クロマトグラフィー／質量分析法(Liquid Chromatography/Mass Spectrometry)を意味する。

【0003】LC/MSでは、液体クロマトグラフは溶

15 液中の試料を扱うのに対して、質量分析計は真空中のイオンを扱っているため、これらの装置間にインターフェイス手段を必要とする。これまでに、いくつかのインターフェイス技術が提案されており、その代表的なものに例えば、特開昭60-41747号、特開昭60-41748号に記載のようなエレクトロスプレー法や、特開昭60-127453号に記載のような大気圧化學イオン化法に代表される大気圧下においてイオンを生成する方法、すなわち大気圧イオン化法がある。

【0004】エレクトロスプレー法では、例えば図5に示すような装置が用いられる。この装置では、まず、液体クロマトグラフ1から溶出してくる試料溶液を適当なキャビラリーホルダー3に保持されたキャビラリー6に導入する。通常、このキャビラリー6は金属で構成され、カバー4で覆われている。このキャビラリー6と対

20 向電極3と6との間で数kVの電圧を印加すると、キャビラリー6の先端で試料溶液がコーン状態になり、その先端から微小液滴が多数生成する静電噴霧現象が起こる。29はカウンターガス導入口であり、ここから乾燥窒素などのガスを導入すると、対向電極3と6に開いた穴から吹き出したガスによって、微小液滴が気化し、その過程でイオンが生成される。このイオンは、オリフィス30とスキマー9で囲まれ荒引き用真空ポンプ23で排気された差動排気部に入り、スキマー9を通過して高真空下の質量分析部に導入され、質量分析される。

40 【0005】このとき、検出されるイオン強度I_pについておおよそ次式が成立する。

【0006】

【数1】

$$\dots \quad (\text{数1})$$

うな装置が用いられる。この装置では、以下のようにして測定を行う。液体クロマトグラフ1から溶出してくる試料溶液を、ガスや熱を用いて気化させる気化器31に導入し、気化した試料を針電極32によるコロナ放電を用いてイオン化させたり、コロナ放電後に起るイオン

一分子反応によりイオン化させる。生成したイオンは、オリフィス 30 とスキマー 9 で囲まれた差動排気部に入り、スキマー 9 を通過して高真空下の質量分析部に導入され質量分析される。

$$J_{\infty} (N_{\infty} \cdot A_{\infty} \cdot T_1 + N_{\infty} \cdot A_{\infty})$$

ここで、 N_{A} は大気圧下で気化した試料分子の数、 N_{B} はオリフィス 3 0 とスキマー 9 に囲まれた差動排気部までにさらに気化した試料分子の数、 A_{M} はイオン一分子反応による大気圧下におけるイオンの生成効率、 A_{B} はイオン一分子反応による差動排気部におけるイオンの生成効率、 T_{A} はオリフィス 3 0 における透過率、 T_{B} はスキマー 9 における透過率を表す。

【0010】上記(數1)、(數2)において、エレクトロスプレー法と大気圧化学イオン化法では差動排気系構造が同一であるから T_1 、 T_2 のパラメータについてではほぼ同様に評価することができる。すなわち、オリフィス、スキマーが並んだような差動排気系があると、オリフィス、スキマーの厚さを無視すれば、各室における透過率はほぼ $p_2 \times p - (x/\lambda)$ に比例すると考えられる。ただし、ここで x はノズルとスキマー間の距離、入射はその他の圧力における平行自由行程を表す。

【0011】しかし、エレクトロスプレー法と大気圧化學イオン化法では、 $N_{A_1} \cdot A_{A_2}$ の項の存在により最適測定条件は異なってくる。

【0012】エレクトロスプレー法では、静電噴霧により生成した荷電液滴が気化して小さくなしていく過程で、表面に帶電した極性の同じ電荷の反発が表面張力を上回ったとき、イオンが蒸発すると考えられている。従って、エレクトロスプレー法で質量分析部に到達するイオンの量を増やすためには、差動排気部の圧力をある程度低くして透過率を上げる必要がある。

【0013】一方、大気圧化学イオン化法では、まず試料溶液を微粒化してコロナ放電とそれに続くイオン-分子反応により活性化した試料分子をイオン化する。このイオン-分子反応は圧力が大気圧から数100 Paまでの領域で十分に起こるので、イオン-分子反応による試料分子のイオンの生成する場所は、大気圧あるいはそれに準じる圧力をもつ試料供給部の気化器から差動排気部のオレフィスマでの空間のみならず、この空間にオレフィンをもったフランジを介して隣接する低圧の差動排気室でも、イオンが十分に生成する箇所になり得る。従って、大気圧化学イオン化法で質量分析部に到達するイオンの量を増やすためには、差動排気部の圧力をある程度高くし、イオン-分子反応の効率を上げる必要がある。

【0014】しかし、差動排気部に接続する質量分析部は高真空に保つ必要があり、差動排気部の圧力が変動することは好ましくない。従って、差動排気部を、大気圧またはそれに準じる圧力領域に隣接する差動排気部第1室と、質量分析部に隣接する差動排気部第2室とに分離し、差動排気部第1室の圧力を各測定モードに適した圧

【0008】このとき、検出されるイオン強度 I_A についておおよそ次式が成立する

[0009]

「數 2」

· T₂ (数2)

力にする方式が取られている。

[0015]

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、基本的なイオン源構造は非常に類似しているのにも拘らず

的の「オフ」赤外線は非常に類似しているのに拘らず、エレクトロスプレー法と大気圧化学イオン化法では、そのイオン生成過程が異なるため、生成イオンを最適条件下質量分析部に導くためには、差動排気部第1室の最適圧力を各イオン化法に応じて変える必要があった。

【0016】然るに、従来の装置では、上記差動排気部第1室の圧力を、単にイオンの入射用、あるいは出射用

第1室の圧力を、車に干オクの入射用、あるいは出射用の細孔のコンダクタンスで調整したり、または入射、出射用の細孔とは別個に設けた予定口径の孔によるコンダク

羽野の細かいところは別個に設けた所定口徑の孔によるコンクタンサンによって調整するよう構成している。このため、エレクトロスプレーモードから大気圧化学イオン化モードに変更する場合、大気圧下にある試料溶液を噴霧するための試料供給機構の交換に加えて、差動排気部の部品交換を必要としていた。従って、一旦真空を落して、部品交換の後、再度真空を立ちあげるといった煩雑な作業が必要であった。

【0017】また、エレクトロスプレー法のように同一のイオン化チャードを用いた場合でも、プロトン付加分子

のイオノ化ヒートを用いた場合でも、プロトン付加分子を生成させる場合とカチオン付加分子を生成させる場合では、差動排気部第1室の最適圧力が異なってくる。従って、プロトン付加分子とカチオン付加分子を測定する

つて、フロトン付加分子とカテオン付加分子を測定する場合のように、性質の異なる物質を連続して高感度に測定することは事実上不可能であった。

【0018】本発明の目的は、試料供給モードの異なる複数種類の試料供給方式に適応でき、且つ、それぞれの試料供給方式に最適の測定条件を容易に達成できる質量分析装置を提供することにある。

【0019】本発明の他の目的は、特に大気圧イオン化法の試料供給に適し、測定対象物質が変わったとき、各試料に適した測定条件を迅速に達成できる質量分析装置を提供することにある。

【0020】本発明の更に他の目的は、質量分析部に試料を供給するための質量分析装置用差動排気装置を提供することにある。

[0021]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

に本明発では、大気圧またはこれに準じた圧力下で試料を供給する試料供給部と高真空中において該試料を検出し分析するための質量分析部との間に設ける差動排気部が、差動排気部第1室と差動排気部第2室となるなり、上記差動排気部第1室と差動排気部第2室とを区画しているフランジに、該差動排気部第1室と差動排気部第2室

室と繋げる排気通路を設け、該排気通路にコンダクタスを変化させるための圧力可変装置を設けたことを特徴とする。

【0022】

【作用】本発明によれば、上記圧力可変装置を操作して、差動排気部第1室と差動排気部第2室とを繋げる排気通路のコンダクタスを調整することにより、差動排気部第2室の圧力には影響を与えない、差動排気部第1室の圧力を変えることができる。従って、エレクトロスプレー法や大気圧化学イオン化法に代表される大気圧イオン化法の各測定モードに適合した最適測定条件を達成できる。また、測定対象に合わせて最適測定条件を達成できる。

【0023】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例を詳細に説明する。

【0024】図1に、本発明による装置の一実施例を示す。エレクトロスプレー法では、液体クロマトグラフ1から溶出してくる試料溶液を配管2を介してキャビラリーホールダー3に保持されたキャビラリー6に導入する。このキャビラリー6と対向電極3との間に数kVの電圧を印加すると、静電噴露現象が起こり、キャビラリー6の先端で試料溶液がコーン状態になり、その先端に微小液滴が生成する。生成した微小荷電液滴を、第1フランジ10に保持されかつヒーター5により加熱された第1ノズル1に導入して気化させ、第2フランジ11に保持されかつヒーター5により加熱された第2ノズル8と、第3フランジ12に保持されヒーター5により加熱されたスキマー9と、静電レンズ14とを通じさせ、高真空に排気されたチャンバー16内の四重極質量分析部15に導入し質量分析する。

【0025】第1フランジ10と第2フランジ11との間と、第2フランジ11と第3フランジ12との間に絶縁板13を設け、該フランジに独立に適当な電圧を印加できるようにしてこの領域でのイオンの透過率を上る。

【0026】質量分析を受けるイオンは検出器17で検出し、得られた信号は增幅器20により増幅し、信号線19を介してデータ処理装置21に送る。このデータ処理装置21では得た情報を通常マスペクトルとして表示する。

【0027】図2は、図1の差動排気部と試料供給部とを拡大して示した図である。差動排気部第1室34と、差動排気部第2室35とを結ぶ排気通路25におけるコンダクタスは、排気通路25中のステム26の位置をハンドル27によって制御する構造となっている。

【0028】上記差動排気部第1室34中の圧力を変化させる機構としては、図3に示すように切り替えバルブ28の回転によって差動排気部第1室34と差動排気部第2室35を結ぶ排気通路のコンダクタスを変化させようとしてもよい。

【0029】また、図4のように、圧力可変装置として、差動排気部第1室34と差動排気部第2室35の真空配管を結びその間に排気通路25のコンダクタスを変化させる電気的に絶縁された切り替えバルブ28を設けるようにしてもよい。尚、図には示さないが、排気通路のコンダクタスはカメラの絞りのような機構を用いて変化させてよい。

【0030】上述した発明の構成によれば、差動排気部第1室と差動排気部第2室とを繋げる排気通路のコンダクタスを圧力可変装置で変化させることにより、差動排気部第1室34に作用する排気力を制御できる。これにより、差動排気部第1室の圧力を差動排気部第2室の圧力より10Paから5000Pa高い範囲で任意に調整できるようになる。

【0031】エレクトロスプレー mode から大気圧化学イオン化モードに移行させる場合は、例えば、図2では次のように行う。先ず、エレクトロスプレー mode のキャビラリー6の代わりに、図6に示したような、加熱またはガス噴霧を利用した汽化器31と、コロナ放電用針電極32とを、第1ノズル7の軸上に設置する。次に、第2フランジ11に設けられた圧力可変装置(26, 27)により、差動排気部第1室34の圧力を大気圧化学イオン化モードに適応するようにする。

【0032】このように、差動排気部第1室と差動排気部第2室とを繋げる排気通路に、差動排気部第1室34の圧力を制御する圧力可変装置(26, 27)を設けることにより、差動排気部の真空を破ることなく、エレクトロスプレー mode から大気圧化学イオン化モードへの変換を容易にしかも迅速に行なうことが可能となる。

【0033】さらに、差動排気部の各室に圧力モニターを設け、例えば、質量分析装置の出力と上記モニターの出力に応じて圧力可変装置を自動制御し、差動排気部第1室の圧力を、液体クロマトグラフにより分離された各試料の成分に最適な圧力に設定すれば、全分離成分について高感度な分析が可能となる。

【0034】以上の実施例では、圧力調整用として排気通路を設けた構造を示したが、排気通路を複数個設けそのおのおのに圧力可変装置を設けた構造にしてもよい。

【0035】図7は、差動排気部第1室の圧力を変え、エレクトロスプレー法によるグラミジンSの2価イオンと、大気圧化学イオン化法によるテオフィリンのプロトン付加分子の強度の測定結果の一例を示す。この例では、エレクトロスプレー法によるグラミジンSの2価イオンの相対強度は差動排気部第1室の真空度が低い時に高く、大気圧化学イオン化法によるテオフィリンのプロトン付加分子の相対強度は差動排気部第1室の真空度が高い時に高い。すなわち、大気圧イオン化法のモードによって最適圧力は異なっており、本発明の圧力可変装置によって、差動排気部第1室の圧力を変えることの重要性がわかる。

【0036】本発明は、大気圧イオン化法以外の質量分析装置にも応用できる。図8は、大気圧下で試料溶液を熱またはガスにより噴霧、気化し、その気化した試料分子の一部を図1に代表されるような差動排気系を用いて、四重極質量分析計の前に位置する電子衝撃イオン源33内に導入し試料分子をイオン化するような方法の一実施例を示す。この場合にも、圧力可変装置は非常に有効である。

【0037】以上の実施例では、質量分析計として四重極質量分析計を用いた場合について述べてきたが、磁場型質量分析計、飛行時間差質量分析計、イオントラップ質量分析計、イオンサイクロトロンレンジナンス質量分析計など他の質量分析計を用いた場合にも同様な効果が得られる。大気圧化学イオン化手段に供給する試料が液体のみならずガスの場合であっても、本発明の圧力可変装置は有効である。

【0038】本発明の変形例として例えば、差動排気部第2室を複数の第2室に分割し、各第2室にポンプを設けた多段の差動排気装置構造とした場合でも、差動排気部第1室に上述の圧力可変装置を採用できる。

【0039】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、差動排気部の第2フランジに設けた圧力可変装置により差動排気部第1室の最適圧力を任意に設定することができるようになり、比較的簡単な構成で、差動排気部の真空を破り分解することなく、エレクトロスプレー法や大気圧化学イオン化法など複数の大気圧イオン化法に対応した最適な圧力を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適応したLC/MSの全体構成を示す断面図。

【図2】図1に示した差動排気部の拡大断面図。

【図3】差動排気部の他の実施例を示す拡大断面図。

【図4】差動排気部の更に他の実施例を示す拡大断面図。

【図5】従来技術によるエレクトロスプレー法を用いたLC/MS装置のインターフェイス部を示す図。

【図6】従来技術による大気圧化学イオン化法を用いたLC/MS装置のインターフェイス部を示す図。

【図7】エレクトロスプレー法を用いたグラミシジョンSの2価イオンおよび大気圧化学イオン化法によるオーフ

10 イリンのプロトン付加分子の相対強度と、差動排気部第1室の圧力との関係を示す図。

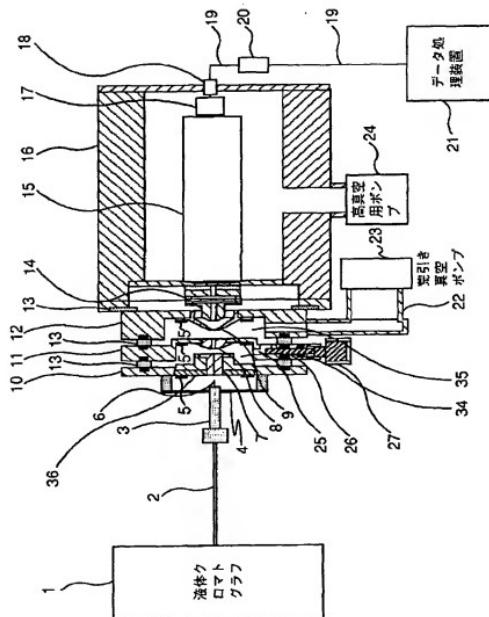
【図8】大気圧イオン化法で用いる差動排気部と、電子衝撃イオン源とを組み合わせた本発明の他の実施例を示す装置構成図。

15 【符号の説明】

- 1 ……液体クロマトグラフ、2 ……配管、3 ……キャビラリーホルダー、4 ……カバー、5 ……ヒーター、6 ……キャビラリー、7 ……第1ノズル、8 ……第2ノズル、9 ……スキマー、10 ……第20 1フランジ、11 ……第2フランジ、12 ……第3フランジ、13 ……絶縁板、14 ……静電レンズ、15 ……四重極質量分析部、16 ……チャンバー、17 ……検出器、18 ……端子、19 ……信号線、20 ……増幅器、21 ……データ処理装置、25 22 ……荒引き用真空配管、23 ……荒引き真空ポンプ、24 ……高真空用ポンプ、25 ……排気通路、26 ……ステム、27 ……ハンドル、28 ……切り替えバルブ、29 ……カウンターガス導入口、30 ……オリフィス、31 ……気化器、32 ……コロナ放電用針電極、33 ……電子衝撃イオン源、34 ……差動排気部第1室、35 ……差動排気部第2室、36 ……対向電極。

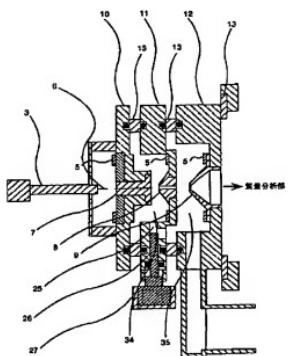
【図1】

図 1



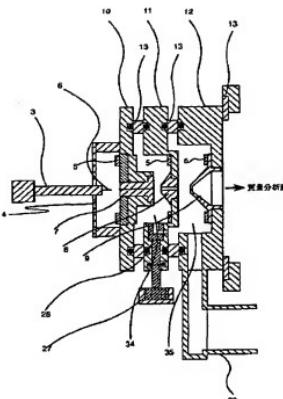
【図2】

図2



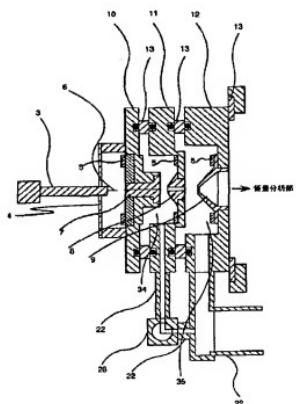
【図3】

図3



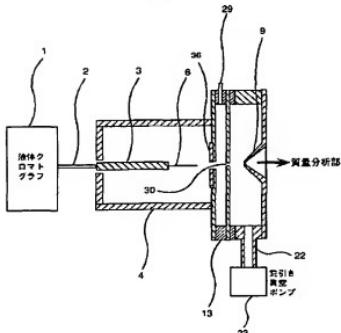
【図4】

図4



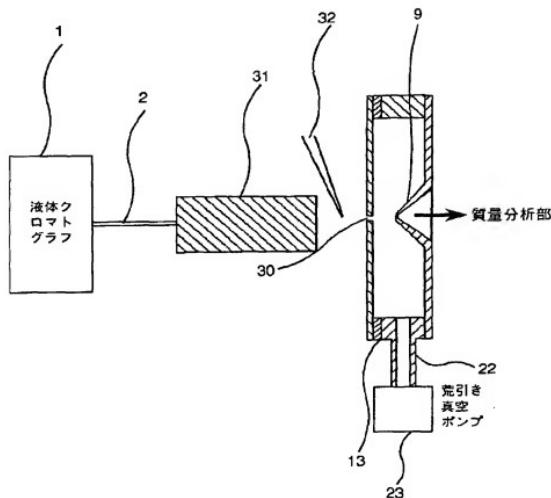
【図5】

図5



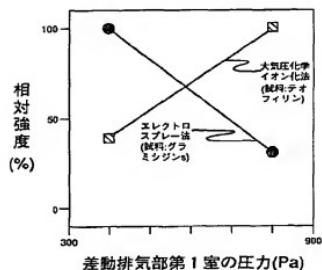
【図6】

図6



【図7】

図7



【図8】

図8

